

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局



(43)国際公開日
2002年1月10日 (10.01.2002)

PCT

(10)国際公開番号
WO 02/02692 A1

- (51)国際特許分類?: C08L 53/02, 25/14
- (21)国際出願番号: PCT/JP00/04372
- (22)国際出願日: 2000年6月30日 (30.06.2000)
- (25)国際出願の言語: 日本語
- (26)国際公開の言語: 日本語
- (71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒530-8205 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 Osaka (JP).
- (72)発明者; および
- (75)発明者/出願人(米国についてのみ): 星 進 (HOSHI, Susumu) [JP/JP]; 〒246-0035 神奈川県横浜市瀬谷区下瀬谷3-32-20 Kanagawa (JP). 久保伸明 (KUBO, Nobuaki) [JP/JP]; 〒216-0031 神奈川県川崎市宮前区神木本町4-18-6-202 Kanagawa (JP).
- (74)代理人: 吉岡正志(YOSHIOKA, Masashi); 〒107-0052 東京都港区赤坂1丁目3番5号 赤坂アビタシオンビル3階 Tokyo (JP).
- (81)指定国(国内): CN, JP, KR, US.
- (84)指定国(広域): ヨーロッパ特許(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- 添付公開書類:
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。



A1

(54) Title: STYRENE COPOLYMER COMPOSITION

WO 02/02692

(54)発明の名称: スチレン系共重合体組成物

(57) Abstract: A styrene copolymer composition which comprises (I) a styrene/n-butyl acrylate copolymer having styrene monomer units and n-butyl acrylate monomer units in a ratio of 80/20 to 89/11 and (II) a block copolymer which has a block structure comprising at least two polymer blocks (A) consisting mainly of vinylaromatic hydrocarbon monomer units and at least one vinylaromatic hydrocarbon/conjugated diene copolymer block (B) and in which the ratio of the vinylaromatic hydrocarbon monomer units to the conjugated diene monomer units is 65/35 to 90/10. In the copolymer (II), the weight ratio of the heaviest block to the lightest block among the at least two polymer blocks (A) is from 1.2 to 4.5 or from 1.0 to 1.2, excluding 1.2.

[続葉有]



(57) 要約:

ステレン単量体単位とアクリル酸n-ブチル単量体単位とを80/20~89/11の比で含有するステレン/アクリル酸n-ブチル共重合体(I)と、ビニル芳香族炭化水素単量体単位を主体とする少なくとも2つの重合体ブロック(A)と少なくとも1つのビニル芳香族炭化水素/共役ジエン共重合体ブロック(B)とを含有するブロック構造を有し、ビニル芳香族炭化水素単量体単位と共役ジエン単量体単位とを65/35~90/10の比で含有するブロック共重合体(II)とを包含する、ステレン系共重合体組成物であって、該共重合体(II)の少なくとも2つの重合体ブロック(A)における最大重量ブロックの最小重量ブロックに対する重量比が1.2~4.5か、1.0以上1.2未満である組成物。

明細書

スチレン系共重合体組成物

技術分野

本発明は、スチレン／アクリル酸n-ブチル共重合体（I）とビニル芳香族炭化水素単量体単位及び共役ジエン単量体単位を含有するブロック共重合体（II）とを包含するスチレン系共重合体組成物に関する。さらに詳しくは、本発明は、スチレン単量体単位とアクリル酸n-ブチル単量体単位とを特定の比で含有するスチレン／アクリル酸n-ブチル共重合体（I）と、ビニル芳香族炭化水素単量体単位を主体とする少なくとも2つの重合体ブロック（A）と少なくとも1つのビニル芳香族炭化水素／共役ジエン共重合体ブロック（B）とを含有するブロック構造を有し、ビニル芳香族炭化水素単量体単位と共にジエン単量体単位とを特定の比で含有するブロック共重合体（II）とを包含するスチレン系共重合体組成物であつて、該ブロック共重合体（II）に含まれるビニル芳香族炭化水素全量に対する1～3個のビニル芳香族炭化水素単量体単位からなるショートセグメントの割合が特定の範囲にあり、該少なくとも2つの重合体ブロック（A）は、そのゲルバーミエーションクロマトグラムにおいて最大のピーク分子量を有する最大ピーク分子量重合体ブロックを含み、該最大ピーク分子量重合体ブロックは

該クロマトグラムにおいて特定の分子量範囲に少なくとも 1 つのピーク分子量を有し、該少なくとも 2 つの重合体ブロック (A) における該最大ピーク分子量重合体ブロックの含有率は特定の範囲にあり、該少なくとも 2 つの重合体ブロック (A) における最大重量重合体ブロックの最小重量重合体ブロックに対する重量比が比較的大きく、該スチレン／アクリル酸 n-ブチル共重合体 (I) と該ブロック共重合体 (II) との重量比が特定の範囲にあることを特徴とする、スチレン系共重合体組成物に関する。本発明はまた、スチレン単量体単位とアクリル酸 n-ブチル単量体単位とを特定の比で含有するスチレン／アクリル酸 n-ブチル共重合体 (I) と、ビニル芳香族炭化水素単量体単位を主体とする少なくとも 2 つの重合体ブロック (A) と少なくとも 1 つのビニル芳香族炭化水素／共役ジエン共重合体ブロック (B) とを含有するブロック構造を有し、ビニル芳香族炭化水素単量体単位と共役ジエン単量体単位とを特定の比で含有するブロック共重合体 (II) とを包含するスチレン系共重合体組成物であつて、該ブロック共重合体 (II) に含まれるビニル芳香族炭化水素全量に対する 1 ~ 3 個のビニル芳香族炭化水素単量体単位からなるショートセグメントの割合が特定の範囲にあり、該少なくとも 2 つの重合体ブロック (A) は、そのゲルパーミエーションクロマトグラムにおいて特定の分子量範囲に少なくとも 1 つのピーク分子量を有する重合体ブロックを有し、該少なくとも 2 つの重合体ブロック (A) のピーク

分子量を有する該重合体ブロック含有率は特定の範囲にあり、該少なくとも2つの重合体ブロック(A)における最大重量重合体ブロックの最小重量重合体ブロックに対する重量比が比較的小さく、該スチレン/アクリル酸n-ブチル共重合体(I)と該ブロック共重合体(II)との重量比が特定の範囲にあることを特徴とする、スチレン系共重合体組成物に関する。(以下屡々、最大重量重合体ブロックの最小重量重合体ブロックに対する重量比が比較的大きな少なくとも2つの重合体ブロック(A)を含むブロック共重合体(II)を「非対称型ブロック共重合体(II)」と称し、最大重量重合体ブロックの最小重量重合体ブロックに対する重量比が比較的小な少なくとも2つの重合体ブロック(A)を含むブロック共重合体(II)を「対称型ブロック共重合体(II)」と称する。)

本発明のスチレン系共重合体組成物から得られる成形品は、引張弾性率、破断伸びが大きく、透明性、自然非収縮性(周囲温度での収縮度が小さい)、温水非融着性(例えば、85℃の温水中での融着が少ない)に優れるだけでなく、フィッシュアイ(fish eye、以下屡々「FE」と略す)も少ない。また、上記の非対称型ブロック共重合体(II)を含むスチレン系共重合体組成物から得られる成形品は、面衝撃強度にも優れる。また、上記の対称型ブロック共重合体(II)を含むスチレン系共重合体組成物から得られる成形品は、異方性が小さい。さらに、本発明のスチレン系共重合体組成物に特定の安定剤を添加して

なる組成物から得られる成形品（シート、フィルムなど）は、F Eがさらに少ない。

また、本発明のスチレン系共重合体組成物から得られる熱収縮性フィルムは、F Eが少ない上に、低温収縮性にも優れてい る。

従来技術

ビニル芳香族炭化水素単量体単位と共にジエン単量体単位とを含有する、ビニル芳香族炭化水素単量体単位含有量が比較的高いブロック共重合体は、透明性、耐衝撃性などの特性を有するので、射出成形用途、押し出し成形用途（シート、フィルムなど）などに使われている。とりわけ、上記ブロック共重合体とビニル芳香族炭化水素／脂肪族不飽和カルボン酸系誘導体共重合体とを包含する組成物は、透明性、機械特性及び収縮性に優れているので、シート、フィルムなどとして用いられている。

該組成物、または該組成物から得られるシートやフィルムに 関し、従来からいくつかの提案がなされている。たとえば、日本国特開昭59-221348号公報には、引張強度、弾性率、衝撃強度が大きく、光学特性、延伸特性、耐クラック特性などに優れる組成物として、脂肪族不飽和カルボン酸系誘導体含有量が5～80重量%で、ビカット軟化点が90℃以下であるビニル芳香族炭化水素／脂肪族不飽和カルボン酸系誘導体共重合体と、少なくとも1つのビニル芳香族炭化水素重合体ブロック

及び共役ジエンを主体とする少なくとも1つの重合体ブロックを有する共重合体とを包含する組成物が開示されている。また、日本国特開昭61-25819号公報には、低温収縮性（例えば、80°Cでの収縮率が少なくとも20%）、光学特性、耐クラック特性、寸法安定性などに優れる熱収縮性フィルムとして、ビニル芳香族炭化水素含有量が20～95重量%で、ビカット軟化点が90°C以下であるビニル芳香族炭化水素／脂肪族不飽和カルボン酸系誘導体共重合体と、少なくとも1つのビニル芳香族炭化水素重合体ブロックと共にジエン誘導体を主体とする重合体ブロックを有する共重合体とを包含する組成物を延伸して得られる低温収縮性フィルムが開示されている。また、日本国特開平5-104630号公報には、経時安定性と耐衝撃性に優れた透明な熱収縮性フィルムとして、ビカット軟化点が105°C以下であるビニル芳香族炭化水素／脂肪族不飽和カルボン酸系誘導体共重合体と、少なくとも1つのビニル芳香族炭化水素重合体ブロック及び共役ジエン誘導体を主体とする少なくとも1つの重合体ブロックを有する共重合体とを包含する組成物のフィルムで、特定方向の熱収縮力が特定の範囲にある熱収縮性硬質フィルムが開示されている。また、日本国特開平6-220278号公報には、透明性、剛性及び低温面衝撃性に優れた組成物として、ビニル芳香族炭化水素及び共役ジエンを有するブロック共重合体であって、特定のブロック構造と特定の分子量分布とを有する共重合体と、ビニル芳香族炭化水素／（メ

タ) アクリル酸エステル共重合体樹脂とを包含する組成物が開示されている。また、日本国特開平7-216187号公報には、透明性と耐衝撃性に優れた樹脂組成物として、2つのビニル芳香族炭化水素重合体ブロック及び2つのビニル芳香族炭化水素／共役ジエン共重合体ブロックを有するブロック共重合体と、ビニル芳香族炭化水素／(メタ)アクリル酸エステル共重合体とを包含する、透明で高強度の樹脂組成物が開示されている。

しかしながら、上に挙げた従来の、ビニル芳香族炭化水素及び共役ジエンを含有するブロック共重合体とビニル芳香族炭化水素／脂肪族不飽和カルボン酸系誘導体共重合体とを包含する組成物は、比較的薄いシートやフィルムの製造に用いると、引張弾性率、破断伸び、面衝撃強度が大きく、透明性、自然非収縮性、温水非融着性に優れるだけでなく、FEも少ないシートやフィルムを得ることはできない、という問題を抱えている。しかも、上記の文献にはこの問題を解決するための方法は記載されていない。

発明の概要

このような状況の下で、本発明者らは、従来技術に伴う上記の問題を解決するために銳意研究を重ねた。その結果、意外にも、スチレン単量体単位とアクリル酸n-ブチル単量体単位とを特定の比で含有するスチレン／アクリル酸n-ブチル共重合

体（I）と、ビニル芳香族炭化水素単量体単位を主体とする少なくとも2つの重合体ブロック（A）と少なくとも1つのビニル芳香族炭化水素／共役ジエン共重合体ブロック（B）とを含有するブロック構造を有し、ビニル芳香族炭化水素単量体単位と共役ジエン単量体単位とを特定の比で含有するブロック共重合体（II）とを包含するスチレン系共重合体組成物であって、該ブロック共重合体（II）に含まれるビニル芳香族炭化水素全量に対する1～3個のビニル芳香族炭化水素単量体単位からなるショートセグメントの割合が特定の範囲にあり、該少なくとも2つの重合体ブロック（A）は、そのゲルパーミエーショングロマトグラムにおいて最大のピーク分子量を有する最大ピーク分子量重合体ブロックを含み、該最大ピーク分子量重合体ブロックは該クロマトグラムにおいて特定の分子量範囲に少なくとも1つのピーク分子量を有し、該少なくとも2つの重合体ブロック（A）の該最大ピーク分子量重合体ブロック含有率は特定の範囲にあり、該少なくとも2つの重合体ブロック（A）における最大重量重合体ブロックの最小重量重合体ブロックに対する重量比が比較的大きく（1.2～4.5）、該スチレン／アクリル酸n-ブチル共重合体（I）と該ブロック共重合体（II）との重量比が特定の範囲にあることを特徴とするスチレン系共重合体組成物が、引張弾性率、破断伸び、面衝撃強度が大きく、透明性、自然非収縮性、温水非融着性に優れるだけでなく、FEも少ない成形品（シート、フィルムなど）を提供することの

できる組成物であることを見出した。本発明者らはまた、ステレン単量体単位とアクリル酸n-ブチル単量体単位とを特定の比で含有するステレン／アクリル酸n-ブチル共重合体（I）と、ビニル芳香族炭化水素単量体単位を主体とする少なくとも2つの重合体ブロック（A）と少なくとも1つのビニル芳香族炭化水素／共役ジエン共重合体ブロック（B）とを含有するブロック構造を有し、ビニル芳香族炭化水素単量体単位と共役ジエン単量体単位とを特定の比で含有するブロック共重合体（II）とを包含するステレン系共重合体組成物であって、該ブロック共重合体（II）に含まれるビニル芳香族炭化水素全量に対する1～3個のビニル芳香族炭化水素単量体単位からなるショートセグメントの割合が特定の範囲にあり、該少なくとも2つの重合体ブロック（A）は、そのゲルバーミエーションクロマトグラムにおいて特定の分子量範囲に少なくとも1つのピーク分子量を有する重合体ブロックを有し、該少なくとも2つの重合体ブロック（A）のピーク分子量を有する該重合体ブロック含有率は特定の範囲にあり、該少なくとも2つの重合体ブロック（A）における最大重量重合体ブロックの最小重量重合体ブロックに対する重量比が比較的小さく（1.0以上かつ1.2未満）、該ステレン／アクリル酸n-ブチル共重合体（I）と該ブロック共重合体（II）との重量比が特定の範囲にあることを特徴とするステレン系共重合体組成物が、引張弾性率、破断伸びが大きく、異方性が小さく、透明性、自然非収縮性、温水

非融着性に優れるだけでなく、FEも少ない成形品（シート、フィルムなど）を提供することのできる組成物であることを見出した。これらの知見に基づき、本発明は完成された。

したがって、本発明の1つの目的は、引張弾性率、破断伸びに優れ、透明性、自然非収縮性、温水非融着性に優れるだけでなく、FEも少ないシートやフィルムなどの成形品を得ることができるスチレン系共重合体組成物を提供することである。

本発明の他の1つの目的は、上記の優れた特性に加え、異方性は若干大きいが面衝撃強度に優れる成形品を得ることができスチレン系共重合体組成物を提供することである。

本発明の更に他の1つの目的は、上記の優れた特性に加え、異方性の小さい成形品を得ることができるスチレン系共重合体組成物を提供することである。

本発明の上記及びその他の諸目的、諸特徴ならびに諸利益は、添付の図面を参照しながら行う以下の詳細な説明及び請求の範囲の記載から明らかとなる。

図面の簡単な説明

添付の図面において：

図1は、本発明で用いられるスチレン／アクリル酸n-ブチル共重合体(I)の180～240℃における溶融粘度の好ましい範囲を説明するためのグラフである。図1において、実線は、上記の好ましい溶融粘度範囲の下限を示す次の式

溶融粘度範囲の下限

$$= 1.46 \times 10^5 - 1119.2 \times T + 2.256 \times T^2$$

(式中、Tは温度(℃)を示す)

で表される曲線である。破線は、上記の好ましい溶融粘度範囲の上限を示す次の式

溶融粘度範囲の上限

$$= 2.91 \times 10^5 - 2350 \times T + 5 \times T^2$$

(式中、Tは温度(℃)を示す)

で表される曲線である。

発明の詳細な説明

本発明の1つの態様によれば、

スチレン単量体単位の含有量が80～89重量%、アクリル酸n-ブチル単量体単位の含有量が20～11重量%であるスチレン/アクリル酸n-ブチル共重合体(I)、及び

ビニル芳香族炭化水素単量体単位を主体とする少なくとも2つの重合体ブロック(A)と少なくとも1つのビニル芳香族炭化水素/共役ジエン共重合体ブロック(B)とを含有するブロック構造を有するブロック共重合体(II)

を包含するスチレン系共重合体組成物であって、

該ブロック共重合体（II）は、ビニル芳香族炭化水素単量体単位の含有量が65～90重量%、共役ジエン単量体単位の含有量が35～10重量%であり、

該ブロック共重合体（II）に含まれるビニル芳香族炭化水素単量体単位の総重量に対する、1～3個のビニル芳香族炭化水素単量体単位からなる少なくとも1つのショートセグメントに含まれるビニル芳香族炭化水素単量体単位の重量%で定義される、ビニル芳香族炭化水素単量体単位のショートセグメント率が1～25重量%であり、

該少なくとも2つの重合体ブロック（A）は、そのゲルバーミエーションクロマトグラムにおいて最大のピーク分子量を有する最大ピーク分子量重合体ブロックを含み、該最大ピーク分子量重合体ブロックは該クロマトグラムにおいて分子量30,000～150,000の範囲に少なくとも1つのピーク分子量を有するフラクションを有し、該少なくとも2つの重合体ブロック（A）における該最大ピーク分子量重合体ブロック含有率は20～50重量%であり、

該少なくとも2つの重合体ブロック（A）は最大重量重合体ブロック及び最小重量重合体ブロックを有し、該最大重量重合体ブロックの該最小重量重合体ブロックに対する重量比は1.2～4.5であり、

該スチレン／アクリル酸n-ブチル共重合体（I）と該プロ

ック共重合体（II）との重量比が10/90～90/10である、

ことを特徴とするステレン系共重合体組成物が提供される。

本発明の他の1つの態様によれば、

ステレン単量体単位の含有量が80～89重量%、アクリル酸n-ブチル単量体単位の含有量が20～11重量%であるステレン/アクリル酸n-ブチル共重合体（I）、及び

ビニル芳香族炭化水素単量体単位を主体とする少なくとも2つの重合体ブロック（A）と少なくとも1つのビニル芳香族炭化水素/共役ジエン共重合体ブロック（B）とを含有するブロック構造を有するブロック共重合体（II）

を包含するステレン系共重合体組成物であって、

該ブロック共重合体（II）は、ビニル芳香族炭化水素単量体単位の含有量が75～85重量%、共役ジエン単量体単位の含有量が25～15重量%であり、

該ブロック共重合体（II）に含まれるビニル芳香族炭化水素単量体単位の総重量に対する、1～3個のビニル芳香族炭化水素単量体単位からなる少なくとも1つのショートセグメントに含まれるビニル芳香族炭化水素単量体単位の重量%で定義される、ビニル芳香族炭化水素単量体単位のショートセグメント率が10～20重量%であり、

該少なくとも2つの重合体ブロック（A）は、そのゲルバーミエーションクロマトグラムにおいて20,000～70,0

0.0の範囲に少なくとも1つのピーク分子量を有する重合体ブロックを有し、該少なくとも2つの重合体ブロック(A)のピーク分子量を有する該重合体ブロック含有率は25～35重量%であり、

該少なくとも2つの重合体ブロック(A)は最大重量重合体ブロック及び最小重量重合体ブロックを有し、該最大重量重合体ブロックの該最小重量重合体ブロックに対する重量比は1.0以上かつ1.2未満であり、

該スチレン/アクリル酸n-ブチル共重合体(I)と該ブロック共重合体(II)との重量比が20/80～60/40である、

ことを特徴とするスチレン系共重合体組成物が提供される。

本発明の理解を容易にするために、以下、本発明の基本的特徴及び好ましい諸態様を列挙する。

1. スチレン単量体単位の含有量が80～89重量%、アクリル酸n-ブチル単量体単位の含有量が20～11重量%である

スチレン/アクリル酸n-ブチル共重合体(I)、及び

ビニル芳香族炭化水素単量体単位を主体とする少なくとも2つの重合体ブロック(A)と少なくとも1つのビニル芳香族炭化水素/共役ジエン共重合体ブロック(B)とを含有するブロック構造を有するブロック共重合体(II)

を包含するスチレン系共重合体組成物であって、

該ブロック共重合体（II）は、ビニル芳香族炭化水素単量体単位の含有量が65～90重量%、共役ジエン単量体単位の含有量が35～10重量%であり、

該ブロック共重合体（II）に含まれるビニル芳香族炭化水素単量体単位の総重量に対する、1～3個のビニル芳香族炭化水素単量体単位からなる少なくとも1つのショートセグメントに含まれるビニル芳香族炭化水素単量体単位の重量%で定義される、ビニル芳香族炭化水素単量体単位のショートセグメント率が1～25重量%であり、

該少なくとも2つの重合体ブロック（A）は、そのゲルパーキエーションクロマトグラムにおいて最大のピーク分子量を有する最大ピーク分子量重合体ブロックを含み、該最大ピーク分子量重合体ブロックは該クロマトグラムにおいて分子量30,000～150,000の範囲に少なくとも1つのピーク分子量を有し、該少なくとも2つの重合体ブロック（A）における該最大ピーク分子量重合体ブロックの含有率は20～50重量%であり、

該少なくとも2つの重合体ブロック（A）は最大重量重合体ブロック及び最小重量重合体ブロックを有し、該最大重量重合体ブロックの該最小重量重合体ブロックに対する重量比は1.2～4.5であり、

該スチレン／アクリル酸n-ブチル共重合体（I）と該ブロック共重合体（II）との重量比が10/90～90/10で

あることを特徴とする、スチレン系共重合体組成物。

2. 該スチレン／アクリル酸 n-ブチル共重合体（I）のスチレン単量体単位の含有量が 8.3～8.9 重量%、アクリル酸 n-ブチル単量体単位の含有量が 1.7～1.1 重量%であることを特徴とする、前項 1 に記載のスチレン系共重合体組成物。

3. 曇価が 1.2 % 以下である成形品を提供することを特徴とする、前項 1 又は 2 に記載のスチレン系共重合体組成物。

4. 該スチレン／アクリル酸 n-ブチル共重合体（I）の 180～240 °C における溶融粘度 $P(T)$ が、次の関係式：

$$1.46 \times 10^5 - 1119.2 \times T + 2.256 \times T^2$$

$$\leq P(T) \leq$$

$$2.91 \times 10^5 - 2350 \times T + 5 \times T^2$$

（ただし、T は溶融粘度の測定温度（°C）を表し、P(T) は測定温度 T（°C）における溶融粘度（ポイズ）を表す。）

を満足することを特徴とする、前項 1～3 のいずれかに記載のスチレン系共重合体組成物。

5. 該スチレン／アクリル酸 n-ブチル共重合体（I）の 30 °C

における貯蔵弾性率が $1.5 \times 10^9 \sim 2.5 \times 10^9$ Pa の範囲であり、該共重合体 (I) が、30°Cにおける貯蔵弾性率の50%の貯蔵弾性率を示す温度が75～100°Cの範囲であることを特徴とする、前項1～4のいずれかに記載のスチレン系共重合体組成物。

6. 安定剤として2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ペンチルフェニル)エチル]-4-6-ジ-*t*-ペンチルフェニルアクリレートを、該スチレン/アクリル酸n-ブチル共重合体 (I) と該ブロック共重合体 (II)との合計100重量部に対して0.05～3重量部含むことを特徴とする、前項1～5のいずれかに記載のスチレン系共重合体組成物。

7. スチレン単量体単位の含有量が80～89重量%、アクリル酸n-ブチル単量体単位の含有量が20～11重量%であるスチレン/アクリル酸n-ブチル共重合体 (I) 、及びビニル芳香族炭化水素単量体単位を主体とする少なくとも2つの重合体ブロック (A) と少なくとも1つのビニル芳香族炭化水素/共役ジエン共重合体ブロック (B) とを含有するブロック構造を有するブロック共重合体 (II)

を包含するスチレン系共重合体組成物であって、該ブロック共重合体 (II) は、ビニル芳香族炭化水素単量体単位の含有量が75～85重量%、共役ジエン単量体単位の

含有量が 25～15 重量% であり、

該ブロック共重合体（II）に含まれるビニル芳香族炭化水素単量体単位の総重量に対する、1～3 個のビニル芳香族炭化水素単量体単位からなる少なくとも 1 つのショートセグメントに含まれるビニル芳香族炭化水素単量体単位の重量%で定義される、ビニル芳香族炭化水素単量体単位のショートセグメント率が 10～20 重量% であり、

該少なくとも 2 つの重合体ブロック（A）は、そのゲルバーミエーションクロマトグラムにおいて 20,000～70,000 の範囲に少なくとも 1 つのピーク分子量を有する重合体ブロックを有し、該少なくとも 2 つの重合体ブロック（A）のピーク分子量を有する該重合体ブロック含有率は 25～35 重量% であり、

該少なくとも 2 つの重合体ブロック（A）は最大重量重合体ブロック及び最小重量重合体ブロックを有し、該最大重量重合体ブロックの該最小重量重合体ブロックに対する重量比は 1.0 以上かつ 1.2 未満であり、

該スチレン／アクリル酸 n-ブチル共重合体（I）と該ブロック共重合体（II）との重量比が 20/80～60/40 であることを特徴とする、スチレン系共重合体組成物。

8. 該スチレン／アクリル酸 n-ブチル共重合体（I）のスチレン単量体単位の含有量が 83～89 重量%、アクリル酸 n-

ブチル単量体単位の含有量が 17 ~ 11 重量 % であることを特徴とする、前項 7 に記載のスチレン系共重合体組成物。

9. 疊価が 1.2 % 以下である成形品を提供することを特徴とする、前項 7 又は 8 に記載のスチレン系共重合体組成物。

10. 該スチレン／アクリル酸 n-ブチル共重合体 (I) の 180 ~ 240 °C における溶融粘度 P(T) が、次の関係式：

$$1.46 \times 10^5 - 1119.2 \times T + 2.256 \times T^2$$

$$\leq P(T) \leq$$

$$2.91 \times 10^5 - 2350 \times T + 5 \times T^2$$

(ただし、T は溶融粘度の測定温度 (°C) を表し、P(T) は測定温度 T (°C) における溶融粘度 (ポイズ) を表す。)

を満足することを特徴とする、前項 7 ~ 9 のいずれかに記載のスチレン系共重合体組成物。

11. 該スチレン／アクリル酸 n-ブチル共重合体 (I) の 30 °C における貯蔵弾性率が $1.5 \times 10^9 \sim 2.5 \times 10^9$ Pa の範囲であり、該共重合体 (I) が、30 °C における貯蔵弾性率の 50 % の貯蔵弾性率を示す温度が 75 ~ 100 °C の範囲であることを特徴とする、前項 7 ~ 10 のいずれかに記載のスチ

レン系共重合体組成物。

12. 安定剤として 2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ペンチルフェニル)エチル]-4-6-ジ-*t*-ペンチルフェニルアクリレートを、該スチレン/アクリル酸 *n*-ブチル共重合体(I)と該ブロック共重合体(II)との合計100重量部に対して0.05~3重量部含むことを特徴とする、前項7~11のいずれかに記載のスチレン系共重合体組成物。

以下、本発明について詳しく説明する。

尚、本発明において、重合体を構成する各単量体単位の命名は、該単量体単位が由来する単量体の命名に従っている。それ故、「ビニル芳香族炭化水素単量体単位」とは、単量体であるビニル芳香族炭化水素を重合した結果生ずる、重合体の構成単位を意味し、その構造は、置換ビニル基に由来する置換エチレン基の二つの炭素が結合部位となっている分子構造である。又、「共役ジエン単量体単位」とは、単量体である共役ジエン単量体を重合した結果生ずる、重合体の構成単位を意味し、その構造は、共役ジエン単量体に由来するオレフィンの二つの炭素が結合部位となっている分子構造である。

本発明においては、上記のように、スチレン単量体単位とアクリル酸 *n*-ブチル単量体単位とを特定の比で含有するスチレ

ン／アクリル酸 n-ブチル共重合体（I）と、ビニル芳香族炭化水素单量体単位を主体とする少なくとも2つの重合体ブロック（A）と少なくとも1つのビニル芳香族炭化水素／共役ジエン共重合体ブロック（B）とを含有するブロック構造を有し、ビニル芳香族炭化水素单量体単位と共にジエン单量体単位とを特定の比で含有するブロック共重合体（II）とを包含する、スチレン系共重合体組成物が提供される。このスチレン系共重合体組成物は、そのブロック共重合体（II）が、上記の「非対称型ブロック共重合体（II）」である第1の態様の組成物と上記の「対称型ブロック共重合体（II）」である第2の態様の組成物を包含する。

まず、第1と第2の態様の組成物に共通のスチレン／アクリル酸 n-ブチル共重合体（I）について説明する。

本発明で用いられるスチレン／アクリル酸 n-ブチル共重合体（I）は、スチレン单量体単位、アクリル酸 n-ブチル单量体単位をそれぞれ80～89重量%、20～11重量%含有する共重合体である。スチレン单量体単位の含有量は、好ましくは83～89重量%である。スチレン单量体単位の含有量が80重量%未満である場合には、スチレン系共重合体組成物から得られるシートやフィルムは低温で融着するため、好ましくない。また、スチレン单量体単位の含有量が89重量%より大きい場合には、スチレン系共重合体組成物から得られる成形品の透明性が悪化するため、好ましくない。

本発明で用いられるスチレン／アクリル酸n-ブチル共重合体(I)の180～240℃における溶融粘度P(T)は、次の関係式：

$$\begin{aligned} & 1.46 \times 10^5 - 1119.2 \times T + 2.256 \times T^2 \\ & \leq P(T) \leq \\ & 2.91 \times 10^5 - 2350 \times T + 5 \times T^2 \end{aligned}$$

(ただし、Tは溶融粘度の測定温度(℃)を表し、P(T)は測定温度T(℃)における溶融粘度(ポイズ)を表す。)

を満足することが好ましい。

図1は、本発明で用いられるスチレン／アクリル酸n-ブチル共重合体(I)の180～240℃における溶融粘度の好ましい範囲を説明するためのグラフである。図1において、実線は、上記の好ましい溶融粘度範囲の下限を示す次の式

溶融粘度範囲の下限

$$= 1.46 \times 10^5 - 1119.2 \times T + 2.256 \times T^2$$

(式中、Tは温度(℃)を示す)

で表される曲線である。破線は、上記の好ましい溶融粘度範囲の上限を示す次の式

溶融粘度範囲の上限

$$= 2.91 \times 10^5 - 2350 \times T + 5 \times T^2$$

(式中、Tは温度(℃)を示す)

で表される曲線である。

溶融粘度P(T)が上記関係式の上限値より大きい場合には、スチレン系共重合体組成物から得られるシートに比較的小さなFEが発生する傾向がある。また、溶融粘度P(T)が上記関係式の下限値より小さい場合には、スチレン系共重合体組成物から得られるシートに比較的大きなFEが発生する傾向がある。

なお、スチレン／アクリル酸n-ブチル共重合体(I)の180～240℃における溶融粘度は、キャピログラフ(日本国東洋精機(株)社製)で測定した、シェアレート(SR)が61sec⁻¹における値である。この測定は、キャピラリー長さ(L)が10.0mm、キャピラリー径(D)が1.00mm、バレル径(B)が9.50mmであるという条件で、180～240℃の温度範囲で行われる。

スチレン／アクリル酸n-ブチル共重合体(I)の貯蔵弾性率については、30℃における貯蔵弾性率が $1.5 \times 10^9 \sim 2.5 \times 10^9$ Paの範囲にあり、30℃における貯蔵弾性率の50%となる温度が75～100℃の範囲にあることが好ましい。スチレン／アクリル酸n-ブチル共重合体(I)の30℃における貯蔵弾性率は、 $1.7 \times 10^9 \sim 2.3 \times 10^9$ Paの範囲で

あることがさらに好ましい。貯蔵弾性率が30℃における貯蔵弾性率の50%となる温度は、75~85℃の範囲にあることがさらに好ましい。

スチレン／アクリル酸n-ブチル共重合体（I）の30℃における貯蔵弾性率が 1.5×10^9 Pa未満である場合は、スチレン系共重合体組成物から得られる成形品の剛性の向上が十分でない傾向がある。一方、 2.5×10^9 Paより大きい場合は、スチレン系共重合体組成物から得られる成形品の破断伸びの向上が十分でない傾向がある。また、貯蔵弾性率が30℃における貯蔵弾性率の50%となる温度が75℃未満である場合は、スチレン系共重合体組成物を成形してシートやフィルムとしたときに低温非融着性の向上が十分でない傾向がある。一方、貯蔵弾性率が30℃における貯蔵弾性率の50%となる温度が100℃を超える場合は、スチレン系共重合体組成物から得られる熱収縮性フィルムは、低温収縮性の向上が十分でない傾向がある。

本発明に使用するスチレン-アクリル酸n-ブチル共重合体（I）の貯蔵弾性率は、DMA 983（米国DUPONT社製）で、共鳴周波数、昇温速度2℃/minで測定した値である。

本発明に使用するスチレン-アクリル酸n-ブチル共重合体（I）の180~240℃における溶融粘度、30℃における貯蔵弾性率、及び貯蔵弾性率30℃における貯蔵弾性率の50%となる温度は、該共重合体を下記の重合方法によって製造

する際の、スチレン及びアクリル酸n-ブチルの添加量、分子量調整剤の添加量、重合器中での滞留時間、重合温度などを調整することにより、制御することができる。

本発明で用いられるスチレン／アクリル酸n-ブチル共重合体(I)は、スチレン系樹脂の公知の製造方法、例えば、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法などを用いて製造することができる。

また、スチレン系共重合体組成物の成形加工性を高めるという観点からは、スチレン／アクリル酸n-ブチル共重合体(I)のメルトフローレート(以下、MFRと記す)[JISK-6870に準拠し、G条件(温度：200℃、荷重：5Kg)で測定]は0.1～20g／10minであることが好ましく、1～10g／10minであることがさらに好ましい。

次に、第1の態様の組成物における非対称型プロック共重合体(I-I)と第2の態様の組成物における対称型プロック共重合体(I-II)について説明する。

本発明の第1の態様の組成物における非対称型プロック共重合体(I-I)は、ビニル芳香族炭化水素単量体単位、共役ジエン単量体単位をそれぞれ65～90重量%、35～10重量%含有する共重合体(I-I)である。該ビニル芳香族炭化水素単量体単位、共役ジエン単量体単位の含有量は、好ましくは、それぞれ70～85重量%、30～25重量%である。

第1の態様の組成物における非対称型プロック共重合体(I

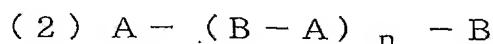
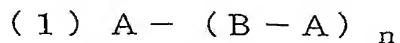
I) のビニル芳香族炭化水素単量体単位含有量が 65 重量% 未満、共役ジエン単量体単位含有量が 35 重量% を超える場合は、第 1 の態様の組成物から得られる成形品中の FE が多くなるので好ましくない。一方、ビニル芳香族炭化水素含有量が 90 重量% を超え、共役ジエン含有量が 10 重量% 未満である場合は、成形品の破断伸びが低下するため好ましくない。

本発明の第 2 の態様の組成物における対称型ブロック共重合体 (II) は、ビニル芳香族炭化水素単量体単位、共役ジエン単量体単位をそれぞれ 75 ~ 85 重量%、25 ~ 15 重量%、好ましくはそれぞれ 77 ~ 83 重量%、23 ~ 17 重量% 含有する共重合体である。第 2 の態様の組成物におけるブロック共重合体 (II) のビニル芳香族炭化水素単量体単位含有量が 75 重量% 未満で共役ジエン単量体単位含有量が 25 重量% を超える場合は、第 2 の態様の組成物から得られる成形品中の FE が多くなるので好ましくない。一方、第 2 の態様の組成物におけるブロック共重合体 (II) のビニル芳香族炭化水素含有量が 85 重量% を超え、共役ジエン含有量が 15 重量% 未満である場合は、成形品の破断伸びが低下するため好ましくない。

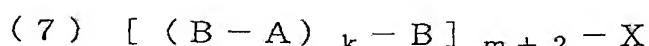
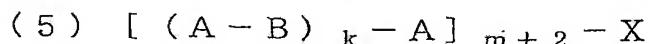
第 1 と第 2 の態様の組成物における非対称型及び対称型のブロック共重合体 (II) のいずれについても、ビニル芳香族炭化水素単量体単位を主体とする少なくとも 2 つの重合体ブロック (A) と少なくとも 1 つのビニル芳香族炭化水素 / 共役ジエン共重合体ブロック (B) とを含有するブロック構造を有する。

本発明において、ビニル芳香族炭化水素単量体単位を主体とする重合体ブロックとは、ビニル芳香族炭化水素単量体単位の含有量が70%以上である重合体ブロックを意味する。また、ビニル芳香族炭化水素／共役ジエン共重合体ブロックとは、ビニル芳香族炭化水素単量体単位の含有量が70%未満であるようなビニル芳香族炭化水素／共役ジエン共重合体ブロックを意味する。

第1と第2の態様の組成物における非対称型及び対称型のブロック共重合体(II)のいずれについても、その例として、次の式(1)、(2)または(3)：



で表されるブロック構造を有する線状ブロック共重合体、及び次の式(4)、(5)または(6)：



で表されるブロック構造を有する分岐ブロック共重合体を挙げることができる。ただし、上記式（1）～（7）において、Aはビニル芳香族炭化水素単量体単位を主体とする重合体ブロックを表す。Bは、ビニル芳香族炭化水素／共役ジエン共重合体ブロック、または共役ジエン重合体ブロックを表す。Xは四塩化ケイ素、四塩化スズ、エポキシ化大豆油、テトラグリシジル-1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、ポリハロゲン化炭化水素、カルボン酸エステル、ポリビニル化合物などのカップリング剤の残基、または多官能有機リチウム化合物などの開始剤の残基を表す。n、k及びmは自然数であり、一般には1～5である。

本発明において、「分岐ブロック共重合体」とは、複数の重合体鎖が3～8官能のカップリング剤の残基または3～8官能の有機リチウム化合物などの開始剤の残基で結合された構造を有するブロック共重合体を意味する。

第1と第2の態様の組成物における非対称型及び対称型のブロック共重合体（II）のいずれも、炭化水素溶媒中、有機リチウム化合物を開始剤としてビニル芳香族炭化水素及び共役ジエンを重合することによって得られる。ブロック共重合体（II）を製造する際の重合温度は一般に-10～150℃、好ましくは40～120℃である。重合に要する時間は条件によつて異なるが、通常は10時間以内であり、特に好ましくは0.5～5時間である。また、重合系は窒素ガスなどの不活性ガス

雰囲気に置換するのが望ましい。重合圧力については、上記重合温度範囲でモノマー及び溶媒を液層に維持するに充分な圧力の範囲である限り、特に制限はない。また、重合系内には触媒やリビングポリマーを不活性化させるような不純物、例えば水、酸素、炭酸ガスなどが混入しないよう留意する必要がある。

第1と第2の態様の組成物のいずれについても、スチレンーアクリル酸n-ブチル共重合体(I)とブロック共重合体(II)との混和性を改良するため、ブロック共重合体(II)は次の極性基(a)～(f)：(a)活性水素を含有する極性基、(b)窒素を含有する極性基、(c)エポキシ基又はチオエポキシ基を含有する極性基、(d)カルボニル基又はチオカルボニル基を含有する極性基、(e)リンを含有する極性基、(f)次の式で表される構造単位 $-MX_3$ 、 $-MX_2R$ 、 $-MXR_2$ 、 $-MR_3$ (ただし、MはSi、Ge、Sn、Pbを表し、Xはハロゲンを表し、Rはアルキル基、フェノール基又はアルコキシ基を表し；2つの構造単位は相互に隣接してもよいし；2個以上同一末端変性剤残基の中に存在してもよい。)から選ばれる少なくとも1種の極性基を有する末端変性剤の残基を、重合体末端に有せしめることができる。末端変性剤の例としては、カルボニル基、チオカルボニル基、酸ハロゲン化物基、酸無水物基、アルデヒド基、チオアルデヒド基、カルボン酸エステル基、アミド基、スルホン酸基、リン酸基、リン酸エステル基、アミノ基、イミノ基、ニトリル基、ピリジル基、キ

ノリン基、エポキシ基、チオエポキシ基、イソシアネート基、イソチオシアネート基などを有する化合物、ハロゲンを含有するケイ素化合物、ハロゲンを含有するスズ化合物などを挙げることができる。より具体的には、日本国特公平4-39495（米国特許第5115035号に対応）に記載された末端変性剤を挙げることができる。

本発明の第1の態様の組成物における非対称型ブロック共重合体（II）のビニル芳香族炭化水素を主体とする少なくとも2つの重合体ブロック（A）は、そのゲルパーミエーションクロマトグラムにおいて最大のピーク分子量を有する最大ピーク分子量重合体ブロックを含み、該最大ピーク分子量重合体ブロックは該クロマトグラムにおいて分子量30,000～150,000の範囲に、好ましくは30,000～130,000の範囲にピーク分子量を有し、該少なくとも2つの重合体ブロック（A）における該最大ピーク分子量重合体ブロック含有率は20～50重量%、好ましくは25～45重量%である。該最大ピーク分子量重合体ブロックのピーク分子量が30,000未満である場合、または、該最大ピーク分子量重合体ブロック含有量が20重量%未満である場合は、組成物から得られる成形品の剛性が低下し、フィルムとした際に低温で融着しやすくなるため、好ましくない。また、該最大ピーク分子量重合体ブロックのピーク分子量が150,000を超える場合、または該ピーク分子量重合体ブロック含有量が50重量%を超える場

合は、第1態様の組成物から得られる熱収縮性フィルムの80°C収縮率及び自然収縮性が劣るため、好ましくない。

本発明の第2の態様の組成物における対称型プロック共重合体（II）のビニル芳香族炭化水素を主体とする少なくとも2つの重合体プロック（A）は、そのゲルバーミエーションクロマトグラムにおいて20,000～70,000の範囲に、好ましくは25,000～65,000の範囲にピーク分子量を有する重合体プロックを有し、該少なくとも2つの重合体プロック（A）のピーク分子量を有する該重合体プロック含有率は25～35重量%である。該重合体プロックのピーク分子量が20,000未満である場合、または、該重合体プロック含有量が25重量%未満である場合は、組成物から得られる成形品の剛性が低下し、フィルムとした際に低温で融着しやすくなるため、好ましくない。また、該最大ピーク分子量重合体プロックのピーク分子量が70,000を超える場合、または該最大ピーク分子量重合体プロック含有量が35重量%を超える場合は、第1態様の組成物から得られる熱収縮性フィルムの80°C収縮率及び自然収縮性が劣るため、好ましくない。

第1と第2の態様の組成物における非対称型及び対称型のプロック共重合体（II）のいずれについても、ビニル芳香族炭化水素単量体単位を主体とする少なくとも2つの重合体プロック（A）のピーク分子量を有する重合体プロックのピーク分子量、及び該少なくとも2つの重合体プロック（A）におけるピ

ーク分子量を有する該重合体ブロック含有率は、それぞれ、ブロック共重合体を構成する重合体ブロックの分子量分布、ブロック共重合体を構成する重合体ブロックを形成するのに用いられるビニル芳香族炭化水素重量比から求めることができる。

また、ビニル芳香族炭化水素単量体単位を主体とする少なくとも 2 つの重合体ブロック (A) がビニル芳香族炭化水素独重合体ブロックである場合は、該少なくとも 2 つの重合体ブロック (A) の該最大ピーク分子量重合体ブロックのピーク分子量と該最大ピーク分子量重合体ブロック含有率の測定は、次のような方法によっても行うことができる。まず、ブロック共重合体 (I I) を、四酸化オスミウムを触媒としてターシャリーブチルハイドロパーオキサイドによって酸化分解し、ビニル芳香族炭化水素重合体ブロック成分（ただし、平均重合度が約 30 以下であるビニル芳香族炭化水素重合体成分は除かれている）を得る [I. M. KOLTHOFF, et al., J. Polym. Sci. 1, 429 (1946) 参照]。次に、得られたビニル芳香族炭化水素重合体ブロック成分を GPC にかけて GPC 曲線を得る。続いて、単分散ポリスチレンを GPC にかけてそのピークカウント数と分子量から作成した検量線を用い、定法〔例えば、「ゲルパーミエーションクロマトグラフィー」、(1976 年、丸善株式会社発行) を参照〕に従ってピーク分子量を求めることができる。

ピーク分子量を有するビニル芳香族炭化水素重合体ブロック

のピーク分子量は、ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックを製造する際の触媒量、ビニル芳香族炭化水素の添加量を変えることによって、調整することができる。

また、ピーク分子量を有する重合体ブロックの含有率は、GPC曲線の各ピークの面積比から求めることもできるし、ビニル芳香族炭化水素単独重合体ブロックを重合するときに添加するビニル芳香族炭化水素の添加重量比から求めることができる。

第1と第2の態様の組成物における非対称型及び対称型のブロック共重合体（II）のいずれにおいても、該ビニル芳香族炭化水素単量体単位を主体とする少なくとも2つの重合体ブロック（A）は、最大重量重合体ブロック及び最小重量重合体ブロックを有する。該最大重量重合体ブロックの該最小重量重合体ブロックに対する重量比を以下屡々「最大／最小ブロック重量比」と称する。

なお、第1の態様の組成物において、該少なくとも2つの重合体ブロック（A）の最大重量ブロックは、上記の最大ピーク分子量重合体ブロックと同じである。

第1の態様の組成物における非対称型ブロック共重合体（II）においては、上記最大／最小ブロック重量比は1.2～4.5、好ましくは1.5～4.0である。本発明の第1の態様の組成物におけるブロック共重合体（II）は最大／最小ブロック重量比が大きいので、第1の態様の組成物から得られる成形品は、異方性は若干大きいが面衝撃強度などの耐衝撃性に優れる。

最大／最小ブロック重量比が1.2未満である場合は、第1の態様の組成物から得られる成形品の耐衝撃性が低下するため好ましくない。一方、最大／最小ブロック重量比が4.5を超える場合は、第1の態様の組成物から得られるシートの透明性が低下するため好ましくない。

本発明の第2の態様の組成物における対称型ブロック共重合体（II）においては、最大／最小ブロック重量比は1.0以上かつ1.2未満であることが必要である。本発明の第2の態様の組成物におけるブロック共重合体（II）は最大／最小ブロック重量比が小さいので、第2の態様の組成物から得られるシートは異方性が小さい。最大／最小ブロック重量比が1.2以上である場合は、第2の態様の組成物から得られるシートの異方性が大きくなり、シートが押出方向に割れやすくなるため、好ましくない。

最大／最小ブロック重量比の値は、ブロック共重合体（II）を製造する際の、ビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体ブロックを形成するためのビニル芳香族炭化水素の添加重量から算出することができるが、前記したビニル芳香族炭化水素単独重合体ブロックの場合は四酸化オスミウムを触媒としてターシャリーブチルハイドロパーオキサイドによりブロック共重合体を酸化分解する方法によって得たG P C曲線の各ピークの面積をから算出することもできる。

第1と第2の態様の組成物における非対称型及び対称型のブ

ロック共重合体（II）のいずれについても、それを製造する際に用いる炭化水素溶媒の例としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、イソペンタン、ヘプタン、オクタン、イソオクタンなどの脂肪族炭化水素類；シクロペンタン、メチルシクロペントン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素類；ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレンなどの芳香族炭化水素類などを挙げることができる。これらは単独で使用してもよいし、2種以上混合して使用してもよい。

第1と第2の態様の組成物における非対称型及び対称型のブロック共重合体（II）のいずれについても、用いられるビニル芳香族炭化水素单量体単位の例としては、スチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-t e r t -ブチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、1, 1-ジフェニルエチレンなどに由来する单量体単位を挙げができる。これらの中で、スチレンに由来する单量体単位が特に好ましい。これらは単独で使用してもよいし、2種以上混合して使用してもよい。

ブロック共重合体（II）に用いられる共役ジエン单量体単位の例として、1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン（イソプレン）、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエンなどに由

来する単量体単位を挙げることができる。これらは単独で使用してもよいし、2種以上混合して使用してもよい。共役ジエン単量体単位は、1, 3-ブタジエン及びイソプレンからなる群から選ばれる少なくとも1種の共役ジエンに由来する単量体単位であることが好ましい。

第1と第2の態様の組成物のいずれについても、成形品のFE抑制効果を高めるという観点からは、ブロック共重合体(I I)における共役ジエン単量体単位の少なくとも一部がイソプレンに由来することが好ましい。また、その場合、ブロック共重合体(I I)は、イソプレン単独重合体ブロックを含むことが好ましい。

第1と第2の態様の組成物のいずれについても、FE抑制効果を高めるというという観点からは、また、ブロック共重合体(I I)の共役ジエン単量体単位の脂肪族二重結合が部分的に水添されており、その水添率(水素添加率)は1~50%であることが好ましく、3~40%であることがさらに好ましく、5~30%であることがさらに好ましい。

本発明において、ブロック共重合体(I I)の共役ジエン単量体単位の脂肪族二重結合部分の水添率(水素添加率)とは、ブロック共重合体(I I)に含まれる共役ジエン単量体単位の脂肪族二重結合のうち、水添されて飽和炭化水素結合に転換されているものの割合である。

水添率は赤外分光光度計、核磁気共鳴装置などによって測定

することができる。

水添反応に使用される触媒としては、不均一系触媒と均一系触媒とがある。

不均一系触媒の例としては、Ni、Pt、Pd、Ruなどの金属をカーボン、シリカ、アルミナ、ケイソウ土などの担体に担持させた担持型触媒を挙げることができる。

均一系触媒の例としては、Ni、Co、Fe、Crなどの有機塩又はアセチルアセトン塩と有機Alなどの還元剤とを用いるいわゆるチーグラー型触媒、又はRu、Rhなどの有機金属化合物などのいわゆる有機錯体触媒、或いはチタノセン化合物に還元剤として有機Li、有機Al、有機Mgなどを用いる触媒を挙げることができる。

本発明に用いられるブロック共重合体（II）の共役ジエン単量体単位の脂肪族二重結合を部分的に水添するための具体的な方法としては、日本国特公昭42-8704号公報（AU6453173、CA815575、及びDE1222260に対応）、日本国特公昭43-6636号公報（米国特許第3333024号に対応）に記載された方法、好ましくは日本国特公昭63-4841号公報（米国特許第4501857号に対応）、日本国特公昭63-5401号公報（米国特許第4501857号に対応）に記載された方法を用いて、不活性溶媒中で水素添加触媒の存在下で水素添加を行うという方法を挙げることができる。

本発明の第1の態様の組成物における非対称型ブロック共重合体（II）については、該ブロック共重合体（II）に含まれるビニル芳香族炭化水素単量体単位の総重量に対する、1～3個のビニル芳香族炭化水素単量体単位からなる少なくとも1つのショートセグメントに含まれるビニル芳香族炭化水素単量体単位の重量%で定義される、ビニル芳香族炭化水素単量体単位のショートセグメント率は1～25重量%，好ましくは5～20重量%である。ビニル芳香族炭化水素単量体単位のショートセグメント率が1重量%未満である場合は、第1の態様の組成物から得られるシートやフィルムの伸びが低下するため好ましくない。一方25重量%を超える場合は、シートやフィルムの加熱時の変形が大きくなり、寸法安定性に劣るため好ましくない。

本発明の第2の態様の組成物における対称型ブロック共重合体（II）については、上記と同じに定義されるビニル芳香族炭化水素単量体単位のショートセグメント率は10～20重量%である。ビニル芳香族炭化水素単量体単位のショートセグメント率が10重量%未満である場合は、第2の態様の組成物から得られるシートやフィルムの伸びが低下するため好ましくない。一方、ビニル芳香族炭化水素単量体単位のショートセグメント率が20重量%を超える場合は、シートやフィルムの加熱時の変形が大きくなり、寸法安定性に劣るため好ましくない。

ビニル芳香族炭化水素単量体単位のショートセグメント率は、

ブロック共重合体をジクロロメタンに溶解し、オゾン (O_3) にて酸化分解した後、得られたオゾニドをジエチルエーテル中で水素化アルミニウムリチウムにて還元し、純水で加水分解を行うことにより得られたビニル芳香族炭化水素成分のゲルパーキューションクロマトグラフィー (G P C) 測定を行い、得られたピークの面積比を算出することにより定量できる（田中康之、佐藤寿弥、仲二見泰伸「高分子学会予稿集」29、2051頁、1980年、を参照）。

第1と第2の態様の組成物における非対称型及び対称型のブロック共重合体 (I I) のいずれについても、ビニル芳香族炭化水素単量体単位のショートセグメント率は、ブロック共重合体 (I I) のビニル芳香族炭化水素／共役ジエン共重合体ブロックを製造するときの、ビニル芳香族炭化水素単量体及び共役ジエン単量体の添加量、重合する複数の単量体の重合反応性比などを変えることによって調整することができる。具体的には、ビニル芳香族炭化水素単量体と共役ジエン単量体との混合物を連続的に重合系に供給しながら重合する方法、極性化合物或はランダム化剤を使用してビニル芳香族炭化水素単量体と共役ジエン単量体とを共重合する方法などを、単独または組み合わせて用いることによって、ビニル芳香族炭化水素単量体単位のショートセグメント率を調整することができる。

極性化合物やランダム化剤の例としては、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリ

コールジブチルエーテルなどのエーテル類、トリエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミンなどのアミン類、チオエーテル類、ホスフィン類、ホスホルアミド類、アルキルベンゼンスルホン酸塩、カリウムやナトリウムのアルコキシドなどを挙げることができる。

第1と第2の態様の組成物における非対称型及び対称型のブロック共重合体（II）のいずれも、通常、10,000～500,000の数平均分子量を有する。ブロック共重合体（II）の数平均分子量は、標準ポリスチレンを基準にしてGPCによって求めることができる。

第1と第2の態様の組成物のいずれについても、成形加工性を高めるという観点からは、ブロック共重合体（II）のMFRは0.1～50g／10minの範囲であることが好ましく、1～20g／10minの範囲であることがさらに好ましい。

第1の態様の組成物において、ステレンーアクリル酸n-ブチル共重合体（I）とブロック共重合体（II）との重量比は10／90～90／10であり、好ましくは20／80～80／20である。

第1の態様の組成物において、ステレン／アクリル酸n-ブチル共重合体（I）の量が該共重合体（I）とブロック共重合体（II）との合計量の90重量%を超える場合は、組成物から得られる成形品の耐衝撃性が低下するので好ましくない。また、10重量%未満である場合は、成形品の剛性が低下するの

で好ましくない。

第2の態様の組成物において、スチレンーアクリル酸n-ブチル共重合体(I)とブロック共重合体(II)との重量比は20/80~60/40である。

第2の態様の組成物において、スチレン/アクリル酸n-ブチル共重合体(I)の量が該共重合体(I)とブロック共重合体(II)との合計量の60重量%を超える場合は、組成物から得られる成形品の耐衝撃性が低下するので好ましくない。また、20重量%未満である場合は、成形品の剛性が低下するので好ましくない。

第1と第2の態様の組成物のいずれについても、組成物から得られる成形品の曇価は1.2%以下であることが好ましく、1.0%以下であることがさらに好ましい。曇価が1.2%を超える場合、例えばブリストーケースなどに使用されたときに、内容物がやや白っぽく見える傾向がある。

曇価は、本発明の組成物をシート押出機或いは圧縮成形機を用いて0.6mmの厚さのシートに成形し、そのシートの表面にミネラルオイルを塗布してヘーズメーター(COLOR AND COLOR DIFFERENCE METER MODEL 1001DP : NIPPON DENSHOKU KOGYO CO., LTD.)で測定した値である。

本発明の組成物には安定剤として2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-t-ペンチルフェニル)エチル]-4-6-ジ-t-ペンチルフェニルアクリレートを、該スチレン/アクリ

リル酸 n - ブチル共重合体 (I) と該プロック共重合体 (II) との合計 100 重量部に対して 0.05 ~ 3 重量部、更に好ましくは 0.1 ~ 2 重量部添加することによって、一層の FE 抑制効果を得ることができる。安定剤の添加量が 0.05 重量部未満では、安定剤による FE 抑制効果はない。また、3 重量部を超えて添加しても、0.05 ~ 3 重量部添加した場合以上の FE 抑制効果はない。

本発明の組成物にはフェノール系安定剤の少なくとも 1 種を該共重合体 (I) と該共重合体 (II) との合計 100 重量部に対して 0.05 ~ 3 重量部添加することができる。また、有機ホスフェート系、有機ホスファイト系安定剤の少なくとも 1 種を該共重合体 (I) と該共重合体 (II) との合計 100 重量部に対して 0.05 ~ 3 重量部添加することができる。

フェノール系安定剤の例としては、n - オクタデシル 3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート、2 - t - ブチル - 6 - (3 - t - ブチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - メチルベンジル) - 4 - メチルフェニルアクリレート、2, 4 - ビス [(オクチルチオ) メチル] - o - クレゾール、テトラキス [メチレン - 3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、1, 3, 5 - トリメチル - 2, 4, 6 - トリス (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) ベンゼン、2, 4 - ビス - (n - オクチルチオ) - 6 - (4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - t - ブチ

ルアニリノ) - 1, 3, 5-トリアジンなどを挙げることができる。

有機ホスフェート系、有機ホスファイト系安定剤の例としては、トリス-(ノニルフェニル)フォスファイト、2, 2-メチレンビス(4, 6-ジ-t-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、2-[2, 4, 8, 10-テトラキス(1, 1-ジメチルエチル)ジベンゾ[d, f][1, 3, 2]ジオキサオスフェフィン-6-イル]オキシ]-N, N-ビス[2-[2, 4, 8, 10-テトラキス(1, 1-ジメチルエチル)ジベンゾ[d, f][1, 3, 2]ジオキサオスフェフィン-6-イル]オキシ]-エチル]-エタンアミン、トリス(2, 4-ジ-t-ブチルフェニル)フォスファイトなどを挙げることができる。

本発明のスチレン系共重合体組成物は、従来のどんな配合方法によっても製造することができる。たとえば、オープンロール、インテンシブミキサー、インターナルミキサー、コニーダー、二軸ローター付の連続混練機、押出機などの一般的な混和機を用いた溶融混練方法、各成分を溶剤に溶解又は分散混合後溶剤を加熱除去する方法などによって製造することができる。

本発明のスチレン系共重合体組成物には、望まれるならば、添加剤を配合することができる。添加剤として用いられる重合体としては、ビニル芳香族炭化水素含有量が50重量%以下であるビニル芳香族炭化水素/共役ジエンプロック共重合体エラ

ストマー、ゴム変性スチレン系共重合体、非ゴム変性スチレン系重合体、ポリエチレンテレフタレートなどを挙げることができる。

添加剤としてはさらに、プラスチックの配合に一般的に用いられる添加剤を用いることができる。そのような添加剤の例としては、ガラス纖維、ガラスピーツ、シリカ、炭酸カルシウム、タルクなどの無機補強剤、有機纖維、クマロンインデン樹脂などの有機補強剤、有機パーオキサイド、無機パーオキサイドなどの架橋剤、チタン白、カーボンブラック、酸化鉄などの顔料、染料、難燃剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、可塑剤、その他の增量剤、及びこれらの混合物を挙げができる。

本発明のスチレン系共重合体組成物は、そのままで又は着色して通常の熱可塑性樹脂と同様の加工手段によって成形し、広範な用途に使用できる。例えば、射出成形、吹込成形方法などによって成形し、OA機器部品、日用品、食品、雑貨、弱電部品などの容器に使用することができる。特に、熱収縮性フィルム、ラミネート用フィルムなどの薄いフィルム、食品・弱電部品などのブリスタークースなどの透明シートとして好適に使用することができる。

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例及び比較例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

実施例及び比較例に使用した共重合体の物性は次のような方法によって測定した。

(1) 溶融粘度

溶融粘度（ポイズ）は、キャピログラフ（東洋精機（株）社製）で測定した、シェアー（SR）が 61 sec^{-1} における値である。この測定は、キャピラリー長さ（L）が10.0mm、キャピラリー径（D）が1.00mm、バレル径（B）が9.50mmであるという条件で、180～240°Cの範囲で10°C毎に行った。

(2) 貯蔵弾性率

共重合体の貯蔵弾性率は、DMA 983 (DUPONT社製)を用い、周波数は共鳴周波数、昇温速度は2°C/minで、厚さ約3mm、幅約12mmの圧縮成形品をスパンが約15mmであるアームに取り付け、振幅0.2mmで測定した。

(3) MFR

JISK-6870に基づき、G条件（温度200°C、荷重

5 K g) で測定した。

(4) 水添率

核磁気共鳴装置 (NMR) [B R U C K E R 社 (ドイツ国) 製 D P X - 4 0 0] を用いて測定した。

(5) ブロック共重合体における 1 ~ 3 個のビニル芳香族炭化水素単量体単位からなるショートセグメント率

ブロック共重合体のジクロロメタン溶液にオゾン (O_3) 濃度 1.5 % の酸素を 150 ml / 分で通過させて酸化分解し、得られたオゾニドを、水素化アルミニウムリチウムを混合したジエチルエーテル中に滴下して還元した後、純水を滴下して加水分解し、炭酸カリウムを添加し、塩析、濾過を行うことにより得られたビニル芳香族炭化水素成分の GPC 測定を行い、得られたピークの面積比を算出することによって得た (田中康之、佐藤寿弥、仲二見泰伸「高分子学会予稿集」29、2051 頁、1980 年、を参照)。なおオゾン発生機は日本オゾン (株) 製 OT - 31R - 2 型を用い、GPC 測定は、クロロホルムを溶媒とし、カラムは流れ方向に shimpack HSG - 40 H、shimpack GPC - 802、shimpack GPC - 801 (日本国島津製作所製) を用いて測定した。

実施例及び比較例で得られたシートまたは熱収縮性フィルム

の物性は次の方法によって測定あるいは評価した。

(1) 引張弾性率(剛性の目安)及び破断伸び

引張速度 5 mm/min でシート押出方向およびその直角方向について測定した。試験片は幅を 12.7 mm 、標線間を 50 mm とした。

(2) 異方性

押出方向の引張弾性率[上記項目(1)で測定]を直角方向の引張弾性率[上記項目(1)で測定]で除した数値により評価した。評価基準は次の通りである。

○：1.25未満

×：1.25以上

(3) 面衝撃強度(耐衝撃性の目安)

重錘形状を半径 $1/2$ インチとした以外はASTMD-1709に準拠して 23°C で測定し、50%破壊値を求めた。

(4) 曇り値(haze)

シート表面に流動パラフィンを塗布し、ASTM D1003に準拠して測定した。

(5) ピカット軟化点(耐熱性の目安)

0.6 mm のシートを約 7 ~ 8 枚重ねて厚さ 3 mm に圧縮成形したものを試験片とし、ASTM D-1525 に準じて測定（荷重：1 Kg、昇温速度：2 °C / min）した。

(6) 80 °C 収縮率（低温収縮性の目安）

厚さ 0.25 mm のシートをテンター延伸機で押出方向の直角方向に 5 倍に一軸延伸して得た厚さ約 60 μm の延伸フィルムを、80 °C の温水中に 5 分間浸漬し、次の式：

$$80^{\circ}\text{C} \text{ 収縮率 } (\%) = \{ (L - L_1) / L \} \times 100$$

（ただし、L は収縮前の長さを表し、L₁ は収縮後の長さを表す。）

によって算出した。

(7) 自然収縮率

上記項目 (6) で用いたのと同様の方法で得た延伸フィルム（ただし、80 °C 収縮率は 40 % である）を 35 °C で 5 日間放置し、次の式：

$$\text{自然収縮率 } (\%) = \{ (L_2 - L_3) / L_2 \} \times 100$$

（ただし、L₂ は放置前の長さであり、L₃ は放置後の長さである）

によって算出した。

(8) 温水非融着性

上記項目(6)で用いたのと同様の方法で得た延伸フィルムを直径約8cmのガラス瓶に巻き付け、85℃の温水中に3本俵積みで5分間放置し、フィルムの融着状態を目視判定した。

判定基準は次の通りである。

◎： 全く融着していない

○： 融着はわずかで、すぐ離れる、

×： 融着しており、すぐには離れない。

(9) フィッシュアイ(FE)(小さな球状の塊)

スクリューの径が40mmであるシート押出機(押出温度235℃)で厚さ0.3mmのシートを6時間連続成形し、運転開始5分後と6時間後とにおける、シート面積300cm²当たりの0.5mm以上のFEの個数の差を数え、次のように評価した：

○： 差が50個未満、

△： 差が50～100個、

×： 差が100個を超える。

実施例や比較例において用いたステレン／アクリル酸n-ブ

チル共重合体 A - 1 ~ A - 5 は次のように製造した。

攪拌器付き 10 L オートクレーブに、スチレンとアクリル酸 n - プチルとを表 1 に示す比率で合計 5 kg 添加し、同時にエチルベンゼン 0.3 kg と、MFR を調整するための 1, 1 ビス (t - プチルパーオキシ) シクロヘキサンの所定量とを仕込み、110 ~ 150 °C で 2 ~ 10 時間重合した後、ベント押出機で未反応のスチレン、アクリル酸 n - プチル、及びエチルベンゼンを取り除き、スチレン / アクリル酸 n - プチル共重合体を得た。

スチレン / アクリル酸 n - プチル共重合体 A - 1 ~ A - 5 の物性を表 1 に示す。

実施例や比較例において用いるブロック共重合体 B - 1 は次のように製造した。

ジャケット付き 30 L 密閉反応器に 1, 3 - ブタジエン 8 重量部を 25 重量 % の濃度で含むシクロヘキサン溶液を仕込み、それに n - プチルリチウム 0.055 重量部を添加し、反応器内を窒素ガスで置換し、圧力を 3 ~ 5 kg / cm² G に維持しながら 80 °C で 15 分間重合した。その後スチレン 21 重量部を 25 重量 % の濃度で含むシクロヘキサン溶液を一度に添加して 80 °C で 20 分間重合し、その後 1, 3 - ブタジエン 4 重量部を 20 重量 % の濃度で含むシクロヘキサン溶液を一度に添加して 80 °C で 5 分間重合し、次に 1, 3 - ブタジエン 18 重量部

とスチレン 4 重量部を 20 重量% の濃度で含むシクロヘキサン溶液を 25 分間かけて連続的に添加しながら 80 °C で重合し、次にスチレン 45 重量部を 20 重量% の濃度で含むシクロヘキサン溶液を一度に添加して 80 °C で 35 分間重合した。その後、反応器中にメタノールを n-ブチルリチウムに対して 0.9 倍モル添加して数分（1～5 分）間攪拌した後、安定剤を添加し、溶媒を除去することによって、安定剤を含むブロック共重合体 B-1 を回収した。

ブロック共重合体 B-2～B-14 はブロック共重合体 B-1 と同様の方法で製造した。

ブロック共重合体 B-1～B-14 の MFR は 5～10 の範囲であった。

実施例 1～5 及び比較例 1～6

表 3 に示す配合組成を有するスチレン系共重合体組成物を、スクリューの径が 40 mm であるシート押出機（押出温度 200 °C）で押し出し、厚さ 0.25 mm のシートを成形した。得られたシートの引張弾性率（剛性の目安）、破断伸び、曇り価を上記の方法で測定した。また、シートを延伸して熱収縮フィルムを得、上記の方法で 80 °C 収縮率（低温収縮性の目安）、自然収縮率、温水非融着性を測定した。

また、同様に厚さ 0.6 mm のシートを成形し、得られたシートの面衝撃強度（耐衝撃性）を上記の方法で測定した。

また、上記組成物をスクリューの径が40mmであるシート押出機（押出温度235°C）を用いて厚さ0.3mmのシートを6時間連続成形し、上記の方法でFEを評価した。

実施例6～9及び比較例7～12

表4に示す配合組成を有するスチレン系共重合体組成物を実施例1と同様の方法で成形し、引張弾性率（剛性の目安）、破断伸び、曇り値、80°C収縮率（低温収縮性の目安）、自然収縮率、温水非融着性、面衝撃強度（耐衝撃性の目安）を上記の方法で測定した。また、シート異方性を上記の方法で算出した。結果を表4に示す。

実施例10

日本国特公昭63-5401号公報に記載されているTi系水素添加触媒を用いてブロック共重合体B-1のブタジエン単量体単位の脂肪族二重結合の一部を水添し、水添されたブロック共重合体C-1を得た。その水添率は12重量%であった。

表5に示す配合組成を有するスチレン系共重合体組成物を実施例1と同様の方法で成形し、物性を測定あるいは評価した。結果を表5に示す。

実施例11

日本国特公昭63-5401号公報に記載されているTi系

水素添加触媒を用いてブロック共重合体B-2のブタジエン単量体単位の脂肪族二重結合の一部を水添し、水添されたブロック共重合体C-2を得た。その水添率は42重量%であった。

表5に示す配合組成を有するスチレン系共重合体組成物を実施例1と同様の方法で成形し、物性を測定あるいは評価した。結果を表5に示す。

実施例1-2

メタノールを添加する直前に末端変性剤としてエポキシ化大豆油を添加することによって活性リビング末端を有するブロック共重合体を末端変性すること以外はブロック共重合体B-1を製造するのと同様の方法で、末端変性剤残基を重合体末端に有するブロック共重合体D-1を得た。なお、末端変性剤の添加量は、ブロック共重合体B-1を製造するのに使用した重合開始剤のリチウム1原子に対して1分子の割合であった。

表5に示す配合組成を有するスチレン系共重合体組成物を実施例1と同様の方法で成形し、物性を測定あるいは評価した。結果を表5に示す。

実施例1-3

メタノールを添加する直前に末端変性剤としてテトラグリシル-1,3ビスマニノメチルシクロヘキサンを添加することによって活性リビング末端を有するブロック共重合体を末端変

性すること以外はブロック共重合体B-3を製造するのと同様の方法で、末端変性剤残基を重合体末端に有するブロック共重合体D-3を得た。なお、末端変性剤の添加量は、ブロック共重合体B-3を製造するのに使用した重合開始剤のリチウム1原子に対して1分子の割合であった。

表5に示す配合組成を有するスチレン系共重合体組成物を実施例1と同様の方法で成形し、物性を測定あるいは評価した。結果を表5に示す。

実施例14

日本国特公昭63-5401号公報に記載されているTi系水素添加触媒を用いてブロック共重合体B-6のブタジエン単量体単位の脂肪族二重結合の一部を水添し、水添されたブロック共重合体C-6を得た。その水添率は10重量%であった。

表6に示す配合組成を有するスチレン系共重合体組成物を実施例1と同様の方法で成形し、物性を測定あるいは評価した。また、シート異方性を上記の方法で算出した。結果を表6に示す。

実施例15

日本国特公昭63-5401号公報に記載されているTi系水素添加触媒を用いてブロック共重合体B-7のブタジエン単量体単位の脂肪族二重結合の一部を水添し、水添されたブロック

ク共重合体 C - 7 を得た。その水添率は 4.4 重量 % であった。

表 6 に示す配合組成を有するスチレン系共重合体組成物を実施例 1 と同様の方法で成形し、物性を測定あるいは評価した。また、シート異方性を上記の方法で算出した。結果を表 6 に示す。

実施例 1.6

メタノールを添加する直前に末端変性剤としてエポキシ化大豆油を添加することによって活性リビング末端を有するプロック共重合体を末端変性すること以外はプロック共重合体 B - 8 を製造するのと同様の方法で、末端変性剤残基を重合体末端に有するプロック共重合体 D - 8 を得た。なお、末端変性剤の添加量は、プロック共重合体 B - 8 を製造するのに使用した重合開始剤のリチウム 1 原子に対して 1 分子の割合であった。

表 6 に示す配合組成を有するスチレン系共重合体組成物を実施例 1 と同様の方法で成形し、物性を測定あるいは評価した。また、シート異方性を上記の方法で算出した。結果を表 6 に示す。

実施例 1.7

メタノールを添加する直前に末端変性剤としてテトラグリシル - 1, 3 ビスマミノメチルシクロヘキサンを添加することによって活性リビング末端を有するプロック共重合体を末端変

性すること以外はブロック共重合体B-6を製造するのと同様の方法で、末端変性剤残基を重合体末端に有するブロック共重合体D-6を得た。なお、末端変性剤の添加量は、ブロック共重合体B-6を製造するのに使用した重合開始剤のリチウム1原子に対して1分子の割合であった。

表5に示す配合組成を有するスチレン系共重合体組成物を実施例1と同様の方法で成形し、物性を測定あるいは評価した。また、シート異方性を上記の方法で算出した。結果を表6に示す。

表1

	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
スチレン含量(重量%)	8.8	8.3	7.8	9.0	9.6
30℃貯蔵弾性率(Pa)	1.85×10^9	1.80×10^9	1.70×10^9	1.88×10^9	1.91×10^9
貯蔵弾性率が30℃の貯蔵弾性率の50%となる温度(℃)	8.2	7.6	7.0	8.6	9.1
MFR(g/10min)	3.5	4.0	4.8	2.8	2.1
180℃	28,000	18,500	16,800	32,000	36,000
190℃	24,500	15,600	13,800	27,500	30,100
200℃	20,200	12,800	12,000	22,500	25,100
210℃	17,700	11,100	10,200	19,500	22,200
220℃	15,500	10,100	8,400	17,200	20,200
230℃	14,700	9,300	7,500	16,500	19,100
240℃	14,200	9,000	7,120	16,100	18,700

表2

	ステレン 含量 (重量%)	ショート セグメント ト率 (重量%)	最大/最小 ブロックビーグ 重量比 分子量 * 3	ステレン重合体 ブロックビーグ 分子量 * 2	ポリマー構造 * 1
B-1	70	2. 9	2. 14	74,000	$B_1(8) - S_1(21) - B_2(4) - B/S(18/4) - S_2(45)$
B-2	82	8. 0	1. 23	43,000	$S_1(38) - B/S(18/13) - S_2(31)$
B-3	76	16. 7	1. 23	41,000	$S_1(32) - I(8) - B/S(5/11/18) - S_2(26)$
B-4	68	9. 1	2. 93	128,000	$S_1(15) - B(12) - I/B/S(7/13/9) - S_2(44)$
B-5	73	10. 8	3. 00	37,000	$[S_1(45) - I/B/S(9/15/13) - S_2(15) - B(3)]_4X$
B-6	77	12. 7	1. 03	42,000	$S_1(30) - I/B/S(8/15/18) - S_2(29)$
B-7	80	10. 6	1. 10	46,000	$S_1(33) - B(7) - B/S(13/17) - S_2(30)$
B-8	83	15. 7	1. 11	47,000	$S_1(30) - I/B/S(6/11/26) - S_2(27)$
B-9	75	14. 2	1. 07	30,000	$[S_1(31) - I/B/S(7/15/15) - S_2(29) - B(3)]_4X$
B-10	63	0. 9	5. 10	83,000	$B(15) - S_1(10) - I/B/S(2/20/2) - S_2(51)$
B-11	91	7. 7	1. 03	56,000	$S_1(40) - I/B/S(2/7/12) - S_2(39)$
B-12	72	0. 5	5. 00	62,000	$[S_1(60) - B_1(26) - S_2(12) - B_2(2)]_4Y$
B-13	67	24. 8	1. 27	26,000	$S_1(15) - B/S(33/33) - S_2(19)$
B-14	75	9. 1	2. 00	160,000	$S_1(20) - B_1(8) - B/S(9/15) - B_2(8) - S_2(40)$

* 1 : I はイソブレン重合体ブロックを表し、B はブタジエン重合体ブロックを表し、I/B はイソブレン/1, 3-ブタジエン共重合体ブロックを表し、I/B/S はイソブレンと 1, 3-ブタジエンとステレンの共重合体ブロックを表し、S はステレン重合体ブロックを表し、X はテラグラシジル-1, 3-ビスマスメチルシリコロヘキサンの残基を表し、Y は四塩化ケイ素の残基を表し、() 内は組成量(重量%)を表す。また、B-4, B-14 は S₂ 部を 5 重量部添加した時点で重合活性末端数末端のエチルアルコールを添加し、その後残りの S₂ 部の重合を継続してステレン重合体ブロックの分子量を調整した。

* 2 : ブロック共重合体のステレン重合体ブロックのゲルパーミエーショントグラムにおけるピーク分子量。
B-1, B-2, B-3, B-4, B-5, B-10, B-12, B-13、B-14 については最大ピーク分子量を有する重合体ブロックのピーク分子量。

* 3 : ブロック共重合体のステレン重合体ブロックの最小重量重合体ブロックに対する重量比。

表3

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
スチレンノアクリル酸n-ブチル 共重合体の過剰ヒューリン （重量%）＊1	A-2 50	A-2 30	A-1 50	A-2 65	A-1 50	A-2 50	A-2 95	A-3 60	A-4 45	A-5 50	A-2 50
ブロック共重合体の種類と量 （重量%）＊1	B-1 50	B-2 70	B-3 50	B-4 35	B-5 50	B-13 50	B-11 5	B-1 40	B-10 55	B-1 50	B-14 50
安定剤a (重量部)＊2	0.5	0.4	1.0	0.3	0.3	—	—	0.2	—	0.1	0.2
安定剤b (重量部)＊2	0.3	0.2	0.5	0.2	0.2	0.6	0.2	0.2	—	0.3	0.2
安定剤c (重量部)＊2	0.3	—	0.3	—	0.1	0.2	0.1	0.3	0.1	0.2	0.2
引張弾性率 (kg f/cm ²)	12.600	14.100	13.100	14.200	13.400	8.700	21.700	13.200	10.800	14.400	14.100
シート 破断伸び(%)	10.800	13.000	11.400	13.100	12.600	5.200	20.800	11.100	7.600	12.800	12.500
面衝撃強度 (kg cm)	7.5	4.5	7.5	5.5	5.0	1.50以上	4	6.0	1.50以上	5.5	6.0
Haze (%)	1.30	0.65	1.00	0.70	1.00	1.50以上	4	9.0	1.50以上	9.0	8.5
80℃吸縮率 (%)	9.0	6.0	8.5	6.5	5.5	2.00以上	3以下	7.0	2.00以上	4.0	7.0
自然吸縮率 (%)	6.3	6.4	6.5	5.8	6.0	6.5	6.2	6.8	3.9	1.2	4.7
温水非融着性	◎	◎	○	○	◎	×	◎	×	○	○	◎
F.E	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	×

(注) 安定剤a : 2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ベンツルフエニル)エチル]-4-6-ジ-*t*-ベンツルフエニルアクリレート
 安定剤b : n-オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネット
 安定剤c : トリス-(ニルフェニル)fosfaito

*1:スチレン/アクリル酸n-ブチル共重合体との合計重量に占める重量%

*2:安定剤量は、ステレン/アクリル酸n-ブチル共重合体とブロック共重合体との合計100重量部に対する添加量。

表4

	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12
スチレン/アクリル酸n-ブチル 共重合体の種類と量 (重量%) *1	A-1 3.0	A-1 2.5	A-1 2.0	A-1 5.0	A-2 5.0	A-2 3.0	A-4 6.0	A-3 4.0	A-2 1.5	A-5 4.5
ブロック共重合体の種類と量 (重量%) *1	B-6 7.0	B-7 7.5	B-8 8.0	B-9 4.0	B-11 5.0	B-12 7.0	B-14 4.0	B-10 6.0	B-6 8.5	B-6 5.5
タフプレン125 (重量%) *1	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-
安定剤a (重量部) *2	0.4	0.2	2.0	0.4	0.5	-	0.1	-	-	-
安定剤b (重量部) *2	0.2	-	-	0.3	0.3	0.3	0.1	0.2	0.2	0.5
安定剤c (重量部) *2	0.1	0.2	0.5	-	0.1	0.3	-	0.1	0.1	-
引張弾性率 (kgf/cm ²)	13,500 13,000	14,100 13,800	14,200 13,900	18,700 18,400	14,200 10,500	16,300 12,600	9,700 6,800	12,100 11,300	14,300 13,700	
シートや熱取締性 破断伸び (%)	65 80	45 55	40 45	75 85	7 8	80 95	50 85	150以上 150以上	130 165	40 50
シート異方性	○	○	○	○	○	×	×	×	○	○
面衝撃強度 (kg·cm)	90	60	55	85	4	100	40	200以上	130	45
Haze (%)	0.7	0.7	0.6	1.0	0.6	0.6	1.7	3.2	0.3	1.6
イルム80℃収縮率 (%)	56	53	54	50	62	50	37	33	50	21
自然収縮率 (%)	0.7	0.7	0.6	0.9	0.3	0.9	3.1	7.6	1.4	10.6
温水非燃着性	◎	◎	○	○	○	◎	○	○	○	○
FE	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×

(注) 安定剤a : 2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジエーベンチルフェニル)エチル]-4-ヘジーテベンチルフェニルアクリレート

安定剤b : ニオクタデシル-3-(3,5-ジエーテブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート

安定剤c : トリス-(ニルフェニル)fosfait

* 1 : スチレン/アクリル酸n-ブチル共重合体ヒブロック共重合体とブロック共重合体及びタフプレン125 (旭化成工業(株)社製; スチレン含有量40重量%) の合計重量に占める重量%。
共重合体、ブロック共重合体、及びタフプレン125 (旭化成工業(株)社製; スチレン含有量40重量%) の合計重量に対する添加量。

* 2 : 安定剤量は、スチレン/アクリル酸n-ブチル共重合体ヒブロック共重合体とブロック共重合体との合計100重量部に対する添加量。

表5

		実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
配 合 物	ステレン/アクリル酸n-ブチル共重合体の種類と量(重量%) *1	A-2 50	A-2 25	A-2 45	A-2 50
	ブロック共重合体の種類と量(重量%) *1	C-1 50	C-2 75	D-1 55	D-3 50
組 成 物	安定剤a (重量部) *2	0.2	0.1	0.5	0.3
	安定剤b (重量部) *2	0.2	0.1	0.3	0.2
	安定剤c (重量部) *2	0.1	—	0.3	0.2
シートや 熱収縮性 フィルムの 物理性	引張弾性率(kgf/cm ²) 押出方向 直角方向	13,100 11,200	14,400 13,200	12,700 11,000	13,200 11,600
	破断伸び(%) 押出方向 直角方向	70 120	40 65	85 110	55 70
	面衝撃強度(kg·cm)	90	65	95	60
	Haze (%)	0.6	0.7	0.7	0.8
	80℃収縮率(%)	61	59	66	60
	自然収縮率(%)	0.4	0.5	0.3	0.6
	温水非融着性	◎	◎	◎	○
	FE	○	○	○	○

(注) 安定剤a : 2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ペンチルフェニル)エチル]-4-6-ジ-*t*-ペンチルフェニルアクリレート

安定剤b : n-オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート

安定剤c : トリス-(ノニルフェニル)フォスファイト

*1 : スチレン/アクリル酸n-ブチル共重合体とブロック共重合体との合計重量に占める重量%

*2 : 安定剤量は、スチレン/アクリル酸n-ブチル共重合体とブロック共重合体との合計100重量部に対する添加量。

表6

		実施例14	実施例15	実施例16	実施例17
配 合 成 組	スチレン/アクリル酸n-ブチル共重合体の種類と量(重量%) *1	A-1 30	A-2 25	A-1 20	A-1 35
	ブロック共重合体の種類と量(重量%) *1	C-6 70	C-7 75	D-8 80	D-6 65
安 定 剤	安定剤a (重量部) *2	0.2	0.1	0.1	0.3
	安定剤b (重量部) *2	0.2	0.1	0.3	0.2
	安定剤c (重量部) *2	0.1	-	0.2	0.2
シートや熱収縮性フィルムの物性	引張弾性率(kgf/cm²) 押出方向 直角方向	13,700 13,100	14,000 13,100	13,800 13,400	14,000 13,400
	破断伸び(%) 押出方向 直角方向	65 110	45 70	90 105	50 65
	シート異方性	○	○	○	○
	面衝撃強度(kg·cm)	90	70	100	55
	Haze (%)	0.7	0.6	0.7	0.8
	80°C収縮率(%)	60	58	64	62
	自然収縮率(%)	0.4	0.5	0.4	0.5
	温水非融着性	◎	◎	◎	◎
	FE	○	○	○	○

(注) 安定剤a : 2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ペンチルフェニル)エチル]-4-6-ジ-tert-ペンチルフェニルアクリレート

安定剤b : n-オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート

安定剤c : トリス-(ノニルフェニル)フォスファイト

*1 : スチレン/アクリル酸n-ブチル共重合体とブロック共重合体との合計重量に占める重量%

*2 : 安定剤量は、スチレン/アクリル酸n-ブチル共重合体とブロック共重合体との合計100重量部に対する添加量。

産業上の利用可能性

本発明のスチレン系共重合体組成物から得られる成形品は、引張弾性率、破断伸びが大きく、透明性、自然非収縮性、温水非融着性に優れるだけでなく、フィッシュアイ（FE）も少ない。また、本発明の組成物に包含される第1の態様の組成物（非対称型ブロック共重合体（II）を含む）から得られる成形品は、異方性は若干大きいが面衝撃強度に優れ、第2の態様の組成物（対称型ブロック共重合体（II）を含む）から得られる成形品は、異方性が小さい。さらに、本発明の組成物から得られる熱収縮性フィルムは、FEが少ない上に、低温収縮性に優れている。本発明の組成物は、ラッピングフィルム用途、発泡容器などにラミネートするフィルムなどの種々の用途に好適に用いることができる。

請求の範囲

1. スチレン単量体単位の含有量が 80 ~ 89 重量%、アクリル酸 n-ブチル単量体単位の含有量が 20 ~ 11 重量%であるスチレン／アクリル酸 n-ブチル共重合体（I）、及び

ビニル芳香族炭化水素単量体単位を主体とする少なくとも 2 つの重合体ブロック（A）と少なくとも 1 つのビニル芳香族炭化水素／共役ジエン共重合体ブロック（B）とを含有するブロック構造を有するブロック共重合体（II）

を包含するスチレン系共重合体組成物であって、

該ブロック共重合体（II）は、ビニル芳香族炭化水素単量体単位の含有量が 65 ~ 90 重量%、共役ジエン単量体単位の含有量が 35 ~ 10 重量%であり、

該ブロック共重合体（II）に含まれるビニル芳香族炭化水素単量体単位の総重量に対する、1 ~ 3 個のビニル芳香族炭化水素単量体単位からなる少なくとも 1 つのショートセグメントに含まれるビニル芳香族炭化水素単量体単位の重量%で定義される、ビニル芳香族炭化水素単量体単位のショートセグメント率が 1 ~ 25 重量%であり、

該少なくとも 2 つの重合体ブロック（A）は、そのゲルパーキエーションクロマトグラムにおいて最大のピーク分子量を有する最大ピーク分子量重合体ブロックを含み、該最大ピーク分子量重合体ブロックは該クロマトグラムにおいて分子量 30,

000～150, 000の範囲に少なくとも1つのピーク分子量を有し、該少なくとも2つの重合体ブロック(A)における該最大ピーク分子量重合体ブロックの含有率は20～50重量%であり、

該少なくとも2つの重合体ブロック(A)は最大重量重合体ブロック及び最小重量重合体ブロックを有し、該最大重量重合体ブロックの該最小重量重合体ブロックに対する重量比は1.2～4.5であり、

該スチレン/アクリル酸n-ブチル共重合体(I)と該ブロック共重合体(II)との重量比が10/90～90/10であることを特徴とする、スチレン系共重合体組成物。

2. 該スチレン/アクリル酸n-ブチル共重合体(I)のスチレン単量体単位の含有量が83～89重量%、アクリル酸n-ブチル単量体単位の含有量が17～11重量%であることを特徴とする、請求項1に記載のスチレン系共重合体組成物。

3. 曇価が1.2%以下である成形品を提供することを特徴とする、請求項1又は2に記載のスチレン系共重合体組成物。

4. 該スチレン/アクリル酸n-ブチル共重合体(I)の180～240℃における溶融粘度P(T)が、次の関係式：

$$1.46 \times 10^5 - 1119.2 \times T + 2.256 \times T^2$$

$$\leq P(T) \leq$$

$$2.91 \times 10^5 - 2350 \times T + 5 \times T^2$$

(ただし、Tは溶融粘度の測定温度(℃)を表し、P(T)は測定温度T(℃)における溶融粘度(ポイズ)を表す。)

を満足することを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載のスチレン系共重合体組成物。

5. 該スチレン／アクリル酸n-ブチル共重合体(I)の30℃における貯蔵弾性率が $1.5 \times 10^9 \sim 2.5 \times 10^9$ Paの範囲であり、該共重合体(I)が、30℃における貯蔵弾性率の50%の貯蔵弾性率を示す温度が75～100℃の範囲であることを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載のスチレン系共重合体組成物。

6. 安定剤として2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-t-ペンチルフェニル)エチル]-4-ジ-t-ペンチルフェニルアクリレートを、該スチレン／アクリル酸n-ブチル共重合体(I)と該プロック共重合体(II)との合計100重量部に対して0.05～3重量部含むことを特徴とする、請求項1～5のいずれかに記載のスチレン系共重合体組成物。

7. スチレン単量体単位の含有量が 80 ~ 89 重量%、アクリル酸 n-ブチル単量体単位の含有量が 20 ~ 11 重量% である
スチレン／アクリル酸 n-ブチル共重合体（I）、及び
ビニル芳香族炭化水素単量体単位を主体とする少なくとも 2
つの重合体ブロック（A）と少なくとも 1 つのビニル芳香族炭
化水素／共役ジエン共重合体ブロック（B）とを含有するブロ
ック構造を有するブロック共重合体（II）
を包含するスチレン系共重合体組成物であって、

該ブロック共重合体（II）は、ビニル芳香族炭化水素単量
体単位の含有量が 75 ~ 85 重量%、共役ジエン単量体単位の
含有量が 25 ~ 15 重量% であり、

該ブロック共重合体（II）に含まれるビニル芳香族炭化水
素単量体単位の総重量に対する、1 ~ 3 個のビニル芳香族炭化
水素単量体単位からなる少なくとも 1 つのショートセグメント
に含まれるビニル芳香族炭化水素単量体単位の重量% で定義さ
れる、ビニル芳香族炭化水素単量体単位のショートセグメント
率が 10 ~ 20 重量% であり、

該少なくとも 2 つの重合体ブロック（A）は、そのゲルバー
ミエーションクロマトグラムにおいて 20, 000 ~ 70, 0
00 の範囲に少なくとも 1 つのピーク分子量を有する重合体ブ
ロックを有し、該少なくとも 2 つの重合体ブロック（A）のピ
ーク分子量を有する該重合体ブロック含有率は 25 ~ 35 重
量% であり、

該少なくとも 2 つの重合体ブロック (A) は最大重量重合体ブロック及び最小重量重合体ブロックを有し、該最大重量重合体ブロックの該最小重量重合体ブロックに対する重量比は 1.0 以上かつ 1.2 未満であり、

該スチレン／アクリル酸 n-ブチル共重合体 (I) と該ブロック共重合体 (II) との重量比が 20 / 80 ~ 60 / 40 であることを特徴とする、スチレン系共重合体組成物。

8. 該スチレン／アクリル酸 n-ブチル共重合体 (I) のスチレン単量体単位の含有量が 83 ~ 89 重量%、アクリル酸 n-ブチル単量体単位の含有量が 17 ~ 11 重量%であることを特徴とする、請求項 7 に記載のスチレン系共重合体組成物。

9. 曇価が 1.2 % 以下である成形品を提供することを特徴とする、請求項 7 又は 8 に記載のスチレン系共重合体組成物。

10. 該スチレン／アクリル酸 n-ブチル共重合体 (I) の 180 ~ 240 °C における溶融粘度 P (T) が、次の関係式：

$$\begin{aligned} & 1.46 \times 10^5 - 1119.2 \times T + 2.256 \times T^2 \\ & \leq P(T) \leq \\ & 2.91 \times 10^5 - 2350 \times T + 5 \times T^2 \end{aligned}$$

(ただし、T は溶融粘度の測定温度 (°C) を表し、P (T) は

定温度 T (°C) における溶融粘度 (ポイズ) を表す。)

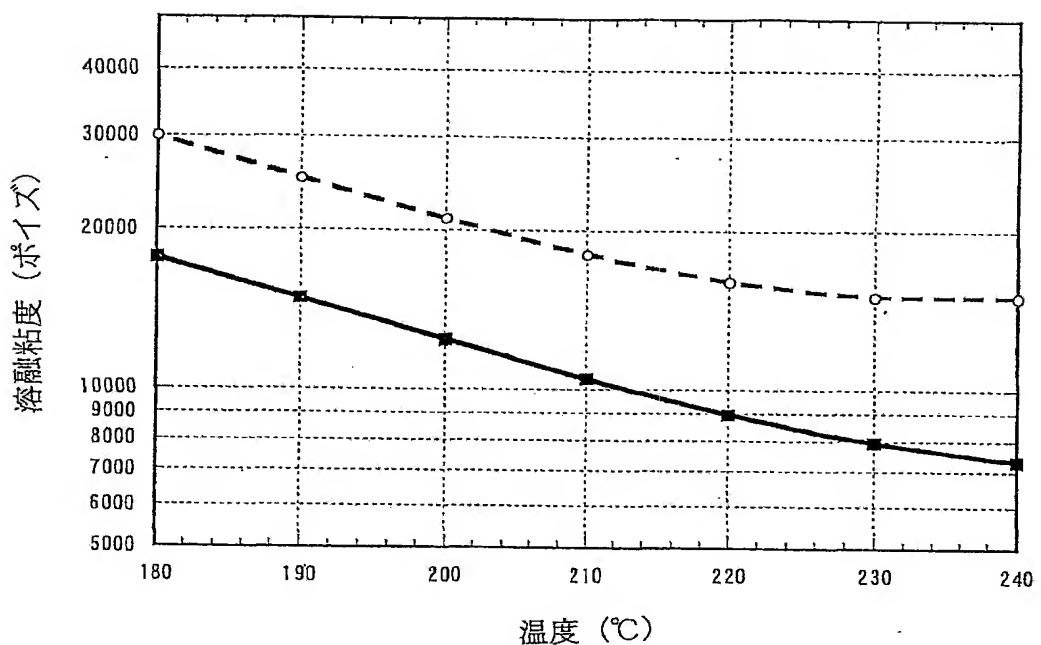
を満足することを特徴とする、請求項 7 ~ 9 のいずれかに記載のスチレン系共重合体組成物。

1 1 . 該スチレン／アクリル酸 n - ブチル共重合体 (I) の 30 °C における貯蔵弾性率が $1.5 \times 10^9 \sim 2.5 \times 10^9$ Pa の範囲であり、該共重合体 (I) が、30 °C における貯蔵弾性率の 50 % の貯蔵弾性率を示す温度が 75 ~ 100 °C の範囲であることを特徴とする、請求項 7 ~ 10 のいずれかに記載のスチレン系共重合体組成物。

1 2 . 安定剤として 2 - [1 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - t - ペンチルフェニル) エチル] - 4 - 6 - ジ - t - ペンチルフェニルアクリレートを、該スチレン／アクリル酸 n - ブチル共重合体 (I) と該ブロック共重合体 (II) との合計 10 重量部に対して 0.05 ~ 3 重量部含むことを特徴とする、請求項 7 ~ 11 のいずれかに記載のスチレン系共重合体組成物。

1 / 1

FIG. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04372

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08L 53/02, C08L 25/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08L 53/02, C08L 25/14Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
Derwent WPIL C08L 53/02, C08L 25/14 in abstract

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 07-179696 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 18 July, 1995 (18.07.95), Claims; Par. Nos. 0001, 0030 Claims; Par. Nos. 0001, 0030 (Family: none)	1-5, 7-11 6, 12
X A	JP 09-151285 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 10 June, 1997 (10.06.97), Claims; Par. Nos. 0001, 0031 Claims; Par. Nos. 0001, 0031 (Family: none)	1-5, 7-11 6, 12
X A	JP 06-220278 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 09 August, 1994 (09.08.94), Claims; Par. Nos. 0001, 0019 Claims; Par. Nos. 0001, 0019 (Family: none)	1-5, 7-11 6, 12

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"B" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 August, 2000 (29.08.00)Date of mailing of the international search report
05 September, 2000 (05.09.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))
Int. Cl⁷, C08L 53/02, C08L 25/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))
Int. Cl⁷, C08L 53/02, C08L 25/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2000年
日本国実用新案登録公報 1996-2000年
日本国登録実用新案公報 1994-2000年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)
Derwent WPIL アブストラクト中のC08L 53/02, C08L 25/14

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 07-179696, A (旭化成工業株式会社) 18. 7月. 1995 (18. 07. 95) 特許請求の範囲、段落0001、段落0030	1-5, 7-11
A	特許請求の範囲、段落0001、段落0030 ファミリーなし	6, 12
X	JP, 09-151285, A (旭化成工業株式会社) 10. 6月. 1997 (10. 06. 97)	1-5, 7-11
A	特許請求の範囲、段落0001、段落0031 特許請求の範囲、段落0001、段落0031	6, 12

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
29. 08. 00

国際調査報告の発送日

05.09.00

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)
原田 隆興



4 J 9167

電話番号 03-3581-1101 内線 3493

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	ファミリーなし J P, 06-220278, A (旭化成工業株式会社) 9. 8月. 1994 (09. 08. 94) 特許請求の範囲、段落0001、段落0019 特許請求の範囲、段落0001、段落0019 ファミリーなし	1-5, 7-11 6, 12